

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214373

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/308
 C11D 1/62
 C23G 1/14
 G03F 7/32
 G03F 7/42
 H01L 21/027
 H01L 21/304
 H01L 21/304
 H01L 21/306
 // C07C213/04
 C07C217/08

(21)Application number : 10-012612

(71)Applicant : TAMA KAGAKU KOGYO KK
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.01.1998

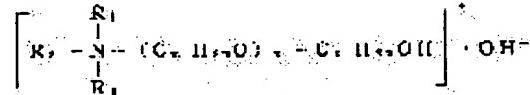
(72)Inventor : KATO CHIHARU
OYAMA RYUICHI
OTA YOSHIRO
SHIMIZU SHUNPEI

(54) FOURTH AMMONIUM BASE SEMICONDUCTOR SURFACE PROCESSING AGENT AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new semiconductor surface processing agent of a fourth ammonium hydroxide base in which further superior preservation stability and surface permeability can be contained as the semiconductor surface processing agent substituted for choline, and the occurrence of the decomposition of free amine which is suitable for a following fine lithographic manufacturing line can be reduced sharply, and a method for manufacturing this.

SOLUTION: This is a fourth ammonium base semiconductor surface processing agent including fourth ammonium hydroxide represented by an expression (where R₁–R₃ each indicates an alkyl group the carbon number of which is 1–4, and (m) and (n) are integers 1–6, and (x) is an integer of 1–6) as valid components, and a method for manufacturing this. This semiconductor surface processing agent is made useful as a developer, peeling solvent, or cleaning solvent to be used for the semiconductor manufacturing process, and also made useful as the polishing solvent for chemical-mechanical polish(CMP) or post-processing cleaning solvent.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214373

(43) 公開日 平成11年(1999)8月6日

(51) Int.Cl.[®]
H 01 L 21/308
C 11 D 1/62
C 23 G 1/14
G 03 F 7/32
7/42

識別記号

F I
H 01 L 21/308
C 11 D 1/62
C 23 G 1/14
G 03 F 7/32
7/42

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-12612

(22) 出願日 平成10年(1998)1月26日

(71) 出願人 390034245
多摩化学工業株式会社
神奈川県川崎市川崎区駅前本町12番1
(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 加藤 千晴
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地、株
式会社東芝多摩川工場内
(72) 発明者 大山 隆一
神奈川県川崎市川崎区塩浜3-22-9、多
摩化学工業株式会社川崎研究所内
(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤とその製造方法

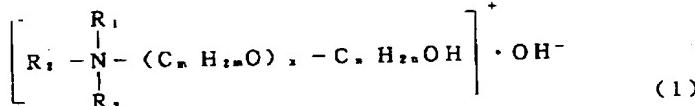
(57) 【要約】

【課題】 コリンに変わる半導体表面処理剤として、よ
り優れた保存安定性と表面浸透性とを有し、今後の微細
リソグラフィー製造ラインに適応した遊離アミンの分解

発生が極めて少ない水酸化第四アンモニウム塩基型の新
しい半導体表面処理剤とその製造方法を提供する。

【解決手段】 有効成分として下記一般式(1)

【化1】

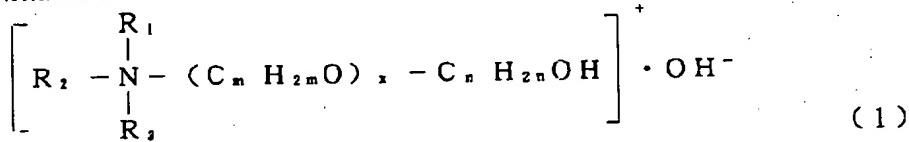


(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1~4のアルキル基を
示し、 m 及び n は1~6の整数であり、また、 x は1~
6の整数である) で表される水酸化第四アンモニウムを
含む第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤及びその

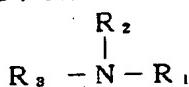
製造方法である。本発明の半導体表面処理剤は、半導体
製造工程で用いられる現像液、剥離液あるいは洗浄液と
して有用であるほか、CMPの研磨液やその後処理洗浄
液としても有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有効成分として下記一般式(1)

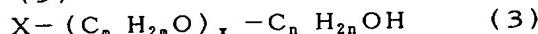


(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 m 及び n は1~6の整数であり、また、 x は1~6の整数である)で表される水酸化第四アンモニウムを含むことを特徴とする第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤。

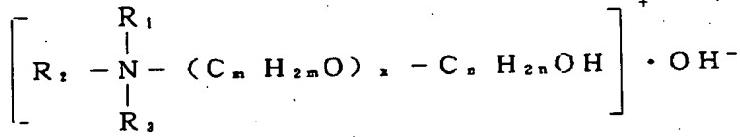


(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表されるトリアルキルアミンと、下記一般式

(3)

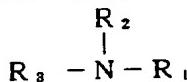


(但し、式中 X はハロゲン原子を示し、 m 及び n は1~6の整数であり、また、 x は1~6の整数である)で表

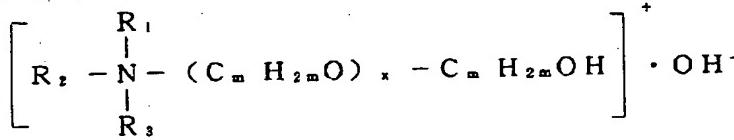


(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ 、 m 及び n 並びに x は前記と同じである)で表される水酸化第四アンモニウムを製造することを特徴とする第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法。

【請求項3】 水酸化第四アンモニウムを水酸化第四アンモニウム水溶液として回収し、次いで隔膜として陽イ



(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表されるトリアルキルアミン1モルに炭素数2~6のアルキレンオキサイド1モル以上を反応させ、下



(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は前記と同じであり、 m は2~6の整数であり、また、 x は1又は2である)で表される水酸化第四アンモニウムを含む半導体表面処理剤を製造することを特徴とする第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法。

【化1】

面処理剤。

【請求項2】 下記一般式(2)

【化2】

(2)

される末端にハロゲン原子を有するハロゲン化アルコキシアルコール類とを反応させてハロゲン化第四アンモニウムを合成し、このハロゲン化第四アンモニウムを陰イオン交換樹脂で処理して下記一般式(1)

【化3】

(1)

オン交換膜を用いた電解槽で上記水酸化第四アンモニウム水溶液を電解処理する請求項2に記載の第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法。

【請求項4】 下記一般式(2)

【化4】

(2)

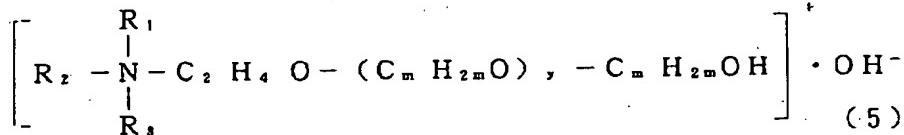
記一般式(4)

【化5】

(4)

【請求項5】 コリン1モルに対して炭素数2~6のアルキレンオキサイド1モル以上を反応させ、下記一般式(5)

【化6】



(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は前記と同じであり、 m は 2 ～ 6 の整数であり、また、 y は 0 又は 1 である) で表される水酸化第四アンモニウムを含む半導体表面処理剤を製造することを特徴とする第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法。

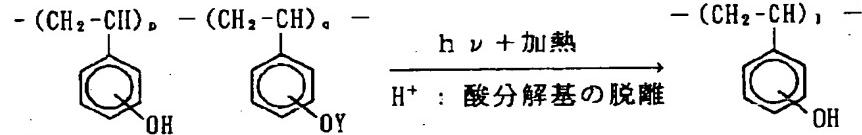
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体素子製造において、酸化・拡散工程での半導体基体表面処理洗浄において、半導体写真食刻工程で用いられるレジストの現像液や剥離液として、そして半導体基体の食刻等の目的で、更には半導体基体の平滑化処理において CMP (Chemical mechanical polish) の研磨液やその CMP 平滑化処理後の後処理洗浄液として用いられる第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、これらの技術分野においては、半導体表面処理剤としてテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド (TMAH) やトリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムハイドロキサイド (コリン) の第四アンモニウム塩基が主として用いられており、これ



(Y: 酸分解基)

に示すように、露光により生じた少量の酸 (H^+) の触媒反応により酸分解基 (Y) が脱離してアルカリ可溶性になるメカニズムによってレジストの溶解が進み、エキシマの露光波長に近いレベルの解像度を達成できるという点に大きな特徴がある。

【0005】しかしながら、この化学增幅系のレジストについても問題があり、それは、露光後加熱までの放置の間に、大気雰囲気による影響を受け易く、微細パターンの形状制御が不十分になり、パターンングの再現性が乏しくなる等の現象が発生することである。

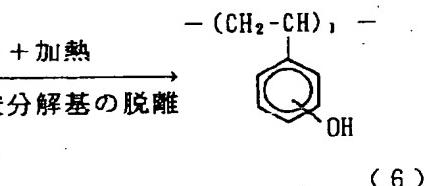
【0006】この問題は、大気中に微量に含まれるアミン等の塩基性物質による汚染によって発生するものであり、レジスト表面で H^+ が失活する現象によりレジストパターンの形状不良 (例えば、表面が硬化し、微細パターンが現像されなくなる現象等) が発生する。そして、この現象が発生すると、当然に $0.2\mu m$ レベルの寸法制御が難しくなり、エキシマリソグラフィーシステム自

らの第四アンモニウム塩基は、有機アルカリ化合物であるためにナトリウムやカリウム等のアルカリ金属の含有量が極めて少なく、メタルフリーの半導体表面処理剤として大きな特徴を有している。そして、その詳細は、特公昭53-20376号、特公昭53-20377号、特公昭55-40133号、及び特公昭56-34090号の各公報 (半導体表面洗浄作用) や、特公昭53-20376号公報、及び特公昭53-2427号の各公報 (レジストの現像・剥離作用) や、特公昭56-40976号公報、及び特公昭56-53211号公報 (半導体基体の食刻作用) 等に記載されている。

【0003】ところで、近年における半導体集積回路における微細化の進展は著しく、64MDRAM、256MDRAM等に代表される次世代チップの設計最小寸法は $0.2\mu m$ 前後のレベルにまできている。この程度の微細化レベルになると、当然にエキシマ等の短波長での露光方式が必要になり、レジスト材料についても化学增幅系のものが必要になってくる。

【0004】この化学增幅系のレジストについては、例えれば下記反応式 (6)

【化7】



(6)

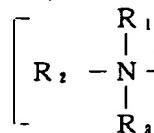
体の適用が意味をなさなくなる。

【0007】この大気中に微量に含まれるアミン系の浮遊物の発生源としては、主に半導体表面の洗浄液や現像液等として使用されている TMAH やコリン等の第四アンモニウム塩基や、RCA処理液 (SC-1、 $NH_3 - H_2O_2 - H_2O$ の 1 : 1 : 6 混合液、W. Kern, RCA Review 31, p187(1970)) としての NH_4OH 等が挙げられる。そして、これらの処理液は、60～80°C の温度で用いられることが多く、半導体製造工程全体に対してアミン汚染源となっているのが現状であり、今後の半導体素子の微細化を進めるにあたって、クリンルーム大気中からこのアミン系浮遊物を無くすことが極めて重要な課題になっており、根本的な解決策として遊離アミンの分解発生が少ないノンメタル系半導体用処理液の開発が要請されている。

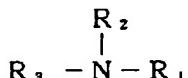
【0008】また、最近では、微細化のレベルが 256MDRAM や 1GDRAM になるにつれて、STI (Sh

allow trench isolation) 構造、DTI (Deep trench isolation) 構造等での微細トレンチ形成や、CMPによる半導体素子表面の平坦化等のプロセスが不可欠になっている。そして、これらの製造プロセスにおいては、微小開口部での洗浄性を向上させることが素子歩留りの面からますます重要になり、この点からより表面浸透性に優れたノンメタル系半導体用処理液の開発も要請されている。特に、トレンチ微小開口部側壁の表面荒れの低減化処理剤、CMP後処理としての表面洗浄剤、更にはCMP研磨溶剤として、従来の処理剤以上の性能を有するものの開発が望まれている。

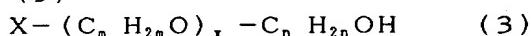
【0009】ところで、従来より半導体処理剤として用いられているコリンは、その化学構造上「 $-CH_2-CH_2-OH$ 」基を有しており、TMAH等よりも表面浸透性に対する期待は高いが、遊離アミンの分解発生の度合いが比較的大きく、今後の微細化に対応する表面処理液としては必ずしも充分であるとはいえない。また、現在の



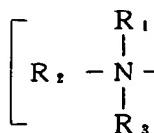
(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、m及びnは1～6の整数であり、また、xは1～6の整数である)で表される水酸化第四アンモニウムを



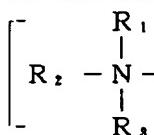
(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表されるトリアルキルアミンと、下記一般式(3)



(但し、式中Xはハロゲン原子を示し、m及びnは1～6の整数であり、また、xは1～6の整数である)で表される末端にハロゲン原子を有するハロゲン化アルコキシアルコール類とを反応させてハロゲン化第四アンモニ



(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は前記と同じであり、mは2～6の整数であり、また、xは1又は2である)で表される水酸化第四アンモニウムを含む第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法である。



コリンは、その製造上、ポリエチレングリコール等の副生物がある程度の割合で含まれており(特公昭63-2427号公報参照)、上記の構造上の差異がどの程度洗浄特性に関与しているかは必ずしも明らかではない。

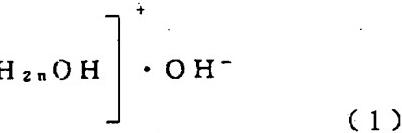
【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる背景に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、コリンに変わる半導体表面処理剤として、より優れた保存安定性と表面浸透性とを有し、今後の微細リソグラフィー製造ラインに適応した遊離アミンの分解発生が極めて少ない水酸化第四アンモニウム塩基型の新しい半導体表面処理剤とその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、有効成分として下記一般式(1)

【化8】



含む第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤である。

【0012】

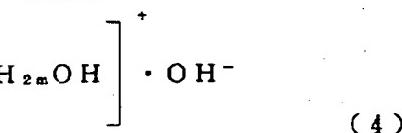
【化9】

(2)

ウムを合成し、このハロゲン化第四アンモニウムを陰イオン交換樹脂で処理し、上記一般式(1)で表される水酸化第四アンモニウムを製造する第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法である。

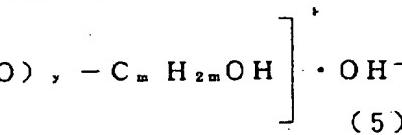
【0013】更に、本発明は、上記一般式(2)で表されるトリアルキルアミン1モルにアルキレンオキサイド1モル以上を反応させ、下記一般式(4)

【化10】



【0014】更にまた、本発明は、コリン1モルに対して炭素数2～6のアルキレンオキサイド1モル以上を反応させ、下記一般式(5)

【化11】



(但し、式中 $R_1 \sim R_3$ は前記と同じであり、 m は2～6の整数であり、また、 y は0又は1である)で表される水酸化第四アンモニウムを含む第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤の製造方法である。

【0015】本発明の第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤において、その有効成分として含有される水酸化第四アンモニウムについては、一般式(1)において、置換基 $R_1 \sim R_3$ が炭素数1～4のアルキル基(互いに同一であっても異なっていてもよい)であり、 m 及び n が1～6の整数であって、 x が1～6の整数である化合物であればよいが、製造面や経済面等の観点から、好ましくは置換基 $R_1 \sim R_3$ がメチル基、エチル基、 n -ブロピル基等のアルキル基であって、 m 及び n が2～4であり、また、 x が1又は2の化合物である。

【0016】また、本発明の第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤は、基本的には一般式(1)の水酸化第四アンモニウムを通常0.01～50重量%、好ましくは0.1～30重量%の範囲で含む水溶液として用いられる。更に、本発明の第四アンモニウム塩基型半導体表面処理剤については、例えば表面濡れ性の改善やエッティングレートのファインコントロール等を目的に陰イオン系や非イオン系の界面活性剤や過酸化水素等を添加してもよい。

【0017】本発明の一般式(1)の水酸化第四アンモニウムを製造する方法としては、代表的には、上記一般式(2)で表されるトリアルキルアミンと、上記一般式(3)で表される末端にハロゲン原子を有するハロゲン化アルコキシアルコール類とを反応させる方法や、一般式(2)で表されるトリアルキルアミンに等モル以上のエチレンオキサイドを反応させる方法が挙げられる。

【0018】ここで、一般式(2)のトリアルキルアミンとしては、具体的には、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、トリ n -ブロピルアミン、トリ n -ブチルアミン等が好適なものとして挙げられ、また、一般式(3)のハロゲン化アルコキシアルコール類としては、具体的には、クロロメトキシメタノール、クロロエトキシエタノール、クロロ n -ブロポキシ n -ブロパノール、クロロイソブロポキシイソブロパノール、クロロエトキシエトキシエタノール、ブロモメトキシメタノール、ブロモエトキシエタノール、ヨードエトキシエタノール等が好適なものとして挙げられる。

【0019】一般式(2)のトリアルキルアミンと一般式(3)のハロゲン化アルコキシアルコール類とを反応させる方法においては、好ましくは、その何れか一方又は両者を溶解する溶剤を媒として用いて反応させ、次いで反応生成物のハロゲン化第四アンモニウムを分離した後、このハロゲン化第四アンモニウムを純水に溶解して陰イオン交換樹脂で処理し、水酸化第四アンモニウムの水溶液として目的物を得る。

【0020】この目的で使用するのに適した溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、 n -ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、石油エーテル等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、メチルアルコール、エタノール等のアルコール類が、原料や生成物の溶解性が良く経済的であるという理由から好ましい。

【0021】また、このトリアルキルアミンとハロゲン化アルコキシアルコール類とを反応させる際の反応条件については、特に限定されるものではないが、好ましくは反応容器としてオートクレーブ等を用い、反応温度120℃以下、好ましくは60～100℃、反応圧力常圧～10kg/cm²及び反応時間1～8時間の条件で行うのがよい。

【0022】このようにして得られた水酸化第四アンモニウム水溶液については、好ましくは、隔膜として陽イオン交換膜を用いた電解槽を使用し、電圧約5～50V及び電流約1～50A/dm²の条件で直流電圧を印加して電解処理し、これによってC¹⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Br⁻、I⁻、更にはポリエチレングリコール等の不純物を可及的に除去するほか、所定の濃度、例えば0.01～50重量%、好ましくは0.1～30重量%水酸化第四アンモニウム水溶液まで濃縮し、半導体表面処理剤として適した、あるいは、搬送等の取り扱いに便利な高濃度で高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液とする。

【0023】また、一般式(2)で表されるトリアルキルアミンに等モル以上の、好ましくは1.1～7倍モルの、より好ましくは2～5倍モルのアルキレンオキサイドを反応させて水酸化第四アンモニウムを製造する方法は、特に一般式(4)において x が1又は2の水酸化第四アンモニウムを工業的に製造する方法として好ましいものである。この方法によれば、反応の制御が容易で経済的であるという利点がある。

【0024】このトリアルキルアミンに等モル以上のアルキレンオキサイドを反応させる方法は、具体的には、トリアルキルアミンの0.01～35重量%水溶液中に、所定の温度、通常5～100℃、好ましくは10～70℃の温度で、所定量のアルキレンオキサイド又はその水溶液を0.01～1000g/分、好ましくは0.01～100g/分の速度で導入し、必要により減圧下及び/又は加温下に未反応のトリアルキルアミンやアルキレンオキサイドをストリッピングし、目的の水酸化第四アンモニウム水溶液を得る。

【0025】本発明の方法によれば、一般式(1)で表される水酸化第四アンモニウムの水溶液を高純度かつ高濃度で製造することができ、また、この方法で得られた本発明の水酸化第四アンモニウムの水溶液には、ポリエチレングリコールやトリアルキルアミン等の副生物や

未反応物、更には分解発生した遊離アミン等の不純物や塩素等のハロゲンがほとんど含まれていないか、あるいは、その含有量が極めて少なく、従来のコリンの場合に比べて、これら副生物や未反応物、その他の不純物の含有量を著しく低い値にすることができ、製造上の安定性や再現性を顕著に改善することができる。

【0026】更に、コリン1モルに対して炭素数2~6のアルキレンオキサイド1モル以上、好ましくは0.1~5モル、より好ましくは0.5~3モルを反応させて水酸化第四アンモニウムを製造する方法は、特に一般式(5)においてyが0又は1の水酸化第四アンモニウムを工業的に製造する方法として好ましいものである。この方法においても、反応の制御が容易で経済的であるという利点がある。

【0027】このコリンにアルキレンオキサイドを反応させる方法は、具体的には、コリンの水溶液中に、所定の温度、通常5~100°C、好ましくは10~70°Cの温度で、所定量のアルキレンオキサイド又はその水溶液を導入し、目的の水酸化第四アンモニウム水溶液を得る。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例並びに試験例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

【0029】実施例1

メタノール610gに溶解したトリメチルアミン193g(3.27モル)と、2-(2-クロロエトキシ)エチルアルコール343g(2.75モル)と、メタノール176gとをオートクレーブに仕込み、反応温度80°C、反応圧力3.0kg/cm²及び反応時間6.5時間の条件で反応させた。反応終了後、反応混合物から減圧蒸留により溶媒のメタノールや未反応のトリメチルアミン等を除去して反応生成物の針状結晶522gを得た。

【0030】得られた反応生成物を純水21kgに溶解して水溶液とし、精製してOH型にした陰イオン交換樹脂(オルガノ社製アンバーライトIRA-400)3.2リットルを充填したカラムに上記水溶液を通して、塩素含有量26ppm及び濃度1.01重量%の水酸化2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルトリメチルアンモニウム〔一般式(1)においてn=1の化合物〕の水溶液(DECH水溶液)30kgを得た。なお、塩素含有量はイオンクロマトグラフィーで測定し、また、DECHについてはキャビラリー電気泳動法で同定し、中和滴定法で定量した。

【0031】次に、黒鉛製陽極が装入されたテフロン製陽極室とステンレス(SUS316L)製陰極が挿入されたテフロン製陰極室との間にフルオロカーボン系イオン交換膜(デュポン社製商品名:Nafion324)を配置した構造の電解槽を用意し、この電解槽の陽極室

内に上記DECH水溶液を滞留時間25秒間の条件で循環させ、また、陰極室内には純水3kgを滞留時間50秒間の条件で循環させ、上記陽極と陰極の間に電圧約0~30V及び電流約2.0A/dm²の直流電圧を29時間印加して電解処理し、塩素含有量1ppm以下及び濃度6.56重量%のDECH水溶液3.6kgを得た。得られたDECH水溶液は、ポリエチレングリコール濃度が500ppm以下であり、また、トリメチルアミン濃度が0.5ppmであった。

【0032】実施例2

メタノール447gに溶解したトリメチルアミン174g(2.94モル)と、2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エチルアルコール463g(2.75モル)と、メタノール231gとをオートクレーブに仕込み、反応温度85°C、反応圧力2.8kg/cm²及び反応時間5時間の条件で反応させた。

【0033】反応終了後、実施例1と同様にして反応混合物から反応生成物の針状結晶670gを得、次いで陰イオン交換樹脂カラムで精製し、塩素含有量30ppm及び濃度2.13重量%の水酸化2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチルトリメチルアンモニウム水溶液(TECH水溶液)20.7kgを得た。

【0034】得られたTECH水溶液を上記実施例1と同様にして35時間の電解処理を行い、塩素含有量1ppm以下及び濃度6.98重量%のDECH水溶液4.3kgを得た。また、得られたTECH水溶液は、ポリエチレングリコール濃度が500ppm以下で、トリメチルアミン濃度が0.4ppmであった。

【0035】試験例1(保存安定性)

上記実施例1及び2で得られたDECH水溶液及びTECH水溶液を純水で希釈してそれぞれ4.6重量%のDECH水溶液及びTECH水溶液を調製し、これらのDECH水溶液及びTECH水溶液を恒温槽中に50°Cで保存し、保存中分解発生するトリメチルアミン量の経時変化を調べた。また、従来より半導体処理剤として用いられている4.6重量%コリン水溶液(多摩化学工業株式会社製商品名:TM-3)についても、上記と同様に保存し、保存中分解発生するトリメチルアミン量の経時変化を調べた。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

経時日数	トリメチルアミン量(ppm)		
	4.60%-コリン	4.60%-DECH	4.60%-TECH
0	2.91	3.45	0.41
7	35.11	13.24	0.56
14	116.28	23.11	2.21
29	250.88	20.71	1.70

【0037】この表1の結果から明らかのように、30

日経過後におけるトリメチルアミン量は、従来のコリン水溶液の場合に比べて、本発明のDECH水溶液が約1/10程度、TECH水溶液の場合が約1/100程度であり、保存中に分解して発生するトリメチルアミン量が極めて少ないことが確認された。また、室温中のアミン臭もコリン>DECH≥TECHの順に少なく、実施例1及び2のDECH水溶液及びTECH水溶液がコリン水溶液に比べてはるかに安定であり、化学増幅型レジストに対して環境雰囲気に極めて有利な半導体処理剤であることが判明した。

【0038】試験例2（表面張力）

上記実施例1及び2で得られたDECH水溶液及びTECH水溶液を純水で希釈してそれぞれ5.0重量%DECH水溶液及び5.78重量%TECH水溶液を調製し、協和界面科学社製CBVP式表面張力計により25°Cでの表面張力を測定し、純水、2.38重量%TMAH水溶液及び5.00重量%コリン水溶液の場合と比較した。結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

	25°C表面張力 (dyn/cm)
純水	71.9
2.38wt%-TMAH	71.9
5.00wt%-コリン	71.9
5.50wt%-DECH	61.9
5.78wt%-TECH	68.8

【0040】表2の結果から明らかなように、コリン水溶液では表面張力が水やTMAH水溶液とほとんど同等で、表面張力を低下させる効果は確認されないのに対し、本発明のDECH水溶液及びTECH水溶液では明らかに表面張力が低下しており、半導体基体の微細開口部への浸透性や微細レジストパターンに対する現像液の浸透性等に対して利点がある。

【0041】試験例3（レジスト溶解特性）

ポジレジストとして富士ハント社製商品名：FH6400L（塗布膜厚1.5μm）を用い、また、レジストの露光にニコン社製ステッパーNSR1505G3Aを使用し、左軸に未露光部のレジスト溶解速度(μm/分)を、また、右軸に最小露光量（光照射した領域のレジストが完全に現像されるのに必要な露光量）をプロットした。ここで、露光量のエネルギー単位としては、上記ステッパーの制御表示である「m. sec」で表した。また、ポジレジストの溶解特性に対する実施例1のDECH水溶液の濃度依存性を調べ、2.38重量%TMAH水溶液や5.0重量%コリン水溶液と比較した。結果を図1に示す。

【0042】この図1の結果から、実施例1のDECH水溶液は、濃度3.25重量%付近でその現像溶解特性

が2.38重量%TMAH水溶液や5.0重量%コリン水溶液と同等の性能を有しており、その未露光部レジスト溶解速度が0.05μm/分と低く、また、現像後のレジストプロファイルも2.38重量%TMAHの場合と同等のレベルのものであった。また、実施例1のDECH水溶液は、微細なライン&スペースになるほど顕著に見られるレジストの据引き現象が相対的に少なくて良好な傾向を示した。

【0043】また、本発明の実施例1のDECH水溶液のレジスト未露光部の溶解性に対する濃度依存性は、その濃度が5.0重量%以上になると急激に増加する顕著な特性を有しており、コリン水溶液に比べて相対的に低い濃度で高いレジスト剥離能力が有ることが確認された。これは、DECH水溶液とコリン水溶液において、実測データーからその濃度とpH依存性との関係がほとんど変わらないという点からすると、考え難い現象であるが、両者におけるエトキシ結合(-CH₂-CH₂-O-)の違いが直接この現象に関与しているものと考えられ、化学構造中にこのエトキシ結合が1個以上存在すると溶解性に対する液濃度依存性がコリン水溶液等よりも強くなってくるものと考えられる。

【0044】試験例4（エッチング特性）

上記実施例1で得られたDECH水溶液を純水で希釈して1.42重量%DECH水溶液を調製し、室温(24°C)で所定時間浸漬し、Si露出面のエッチング特性を調べた。結果は、(100)Si露出面のエッチングレートは約400Å/分程度であった。

【0045】また、この1.42重量%DECH水溶液が、コリン水溶液等と同様に、Si表面に成長した自然酸化膜をエッチングすることから、Si露出面の自然酸化膜の成長を抑制しながら、コンタミネーションの少ない表面処理がコリン水溶液やTMAH水溶液と同等のレベルで可能であることが判明した。

【0046】試験例5（洗浄性）

上記実施例1及び2で得られたDECH水溶液及びTECH水溶液を純水で希釈してそれぞれ0.1重量%のDECH水溶液及びTECH水溶液を調製し、これに超高純度過酸化水素を4重量%の割合で添加し、半導体ウエハーの洗浄液(DECH洗浄液及びTECH洗浄液)を調製した。

【0047】また、⁶⁴Cu2ppbを添加したHF溶液中に半導体ウエハーを10分間浸漬し、次いで得られた⁶⁴Cu吸着ウエハーを超純水でリーンした後乾燥し、その後、ポリプロピレンのウエハーケース内に24時間放置し、このウエハーケースから発生する有機アウトガスで更にウエハー表面を汚染させ、有機汚染⁶⁴Cu吸着ウエハーを準備した。

【0048】上記DECH洗浄液又はTECH洗浄液を用い、上で準備された有機汚染⁶⁴Cu吸着ウエハーを70°C、10分間の条件で洗浄した。結果は、何れの洗浄

液の場合も、ウエハー表面に残存している⁶⁴Cu量が約(3~4) × 10¹¹ atom/cm²程度であって、ウエハー表面に吸着した⁶⁴Cu量の約30~40%が除去されていた。

【0049】0.1重量%コリン水溶液に超高純度過酸化水素を4重量%の割合で添加してコリン洗浄液を調製し、上記と同様の洗浄試験を行って比較した。結果は、DECH洗浄液、TECH洗浄液及びコリン洗浄液の何れも同等の洗浄性を示し、本発明のDECH水溶液及びTECH水溶液がコリン水溶液と同等の洗浄性を有することが判明した。

【0050】実施例3

還流冷却器とトリメチルアミン導入管とを備えたフラスコ中に、純水500gに溶解した2-(2-クロロエトキシ)エチルアルコール343g(2.75モル)を仕込み、このフラスコを80°Cに保たれた水浴中にセットし、トリメチルアミン導入管からトリメチルアミン237g(3.27モル)を1リットル/分の速度で1.5時間導入して反応させた。

【0051】反応終了後、反応混合物を減圧蒸留して未反応のトリメチルアミン等を除去し、得られた水溶液を実施例1と同様にして陰イオン交換樹脂カラムで精製し、塩素含有量47ppm及び濃度2.06重量%のDECH水溶液19.9kgを得た。

【0052】更に、得られたDECH水溶液を上記実施例1と同様にして30時間の電解処理を行い、塩素含有量1ppm以下及び濃度5.2重量%のDECH水溶液4.6kgを得た。また、得られたDECH水溶液は、ポリエチレンジリコール濃度が500ppm以下で、トリメチルアミン濃度が0.5ppmであった。

【0053】実施例4

2-(2-クロロエトキシ)エチルアルコール343g(2.75モル)に代えて2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エチルアルコール463g(2.75モル)を用いた以外は、上記実施例3と同様にしてTECH水溶液を調製した。

【0054】陰イオン交換樹脂カラムで精製して得られたTECH水溶液19.8kgの塩素含有量は42ppmで、濃度は2.23重量%であった。また、このTECH水溶液を電解処理(35時間)して得られたTECH水溶液4.7kgの塩素含有量は1ppm以下で、濃度は6.58重量%であった。また、得られたTECH水溶液は、ポリエチレンジリコール濃度が500ppm以下で、トリメチルアミン濃度が0.4ppmであった。

【0055】実施例5~8

純水5640gに溶解したトリメチルアミン281.5g(4.76モル)に対してエチレンオキサイドを400g(9.08モル、実施例5)、555g(12.61モル、実施例6)、660g(14.99モル、実施

例7)、及び776g(17.61モル、実施例8)の割合で使用し、反応温度25~40°C及びエチレンオキサイド導入速度3.3g/分の条件でそれぞれ2時間(実施例5)、2.7時間(実施例6)、3.2時間(実施例7)、及び3.7時間(実施例8)反応させた。

【0056】このようにして得られた水溶液を濃度5.0重量%となるように調整したのち、キャピラリー電気泳動法で同定した。また、ガスクロマトグラフィー分析により、各水溶液中に含まれる副生物のポリエチレンジリコールの量を測定した。結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

実施例 No	EO/TMA 反応モ ル比	生成物濃度 (wt%)			PEG 含 有量 (%)
		コリン	DECH	TECH	
5	1.91	3.2	1.5	0.05	0.74
6	2.65	2.4	2.6	0.34	1.50
7	3.15	1.5	3.8	0.73	2.05
8	3.70	0.84	3.7	1.0	3.60

(注) EO:エチレンオキサイド

TMA:トリメチルアミン

PEG:ポリエチレンジリコール

【0058】表3に示す結果から明らかなように、トリメチルアミンに対するエチレンオキサイドの使用量(反応モル比)が大きくなるにつれ、DECH、TECH及びPEGの生成割合が増加し、この反応モル比が2以上、好ましくは3以上でDECHやTECHが主成分となる水酸化第四アンミニウム塩基が得られることが判明した。

【0059】これら実施例5~8の水酸化第四アンミニウム水溶液についても、上記実施例1及び2の場合とはその特性において若干異なるもののほとんど同等の保存安定性、表面張力、レジスト溶解特性、エッティング特性、及び洗浄性を示し、また、室温中のアミン臭も実施例1及び2のものに比べると若干多いものの実施例5>実施例6>実施例7>実施例8の順に少なくなっているほか、従来のコリン水溶液に比べればはるかに少なく、化学增幅型レジストに対して環境雰囲気に極めて有利な半導体処理剤であることが判明した。

【0060】実施例9~11

15重量%コリン水溶液500g(コリン純分75g、0.619モル)に対してエチレンオキサイドを13.6g(0.309モル、実施例9)、40.7g(0.924モル、実施例10)、及び81.8g(1.86モル、実施例11)の割合で使用し、反応温度25~40°C及びエチレンオキサイド導入速度1.0g/分の条件でそれぞれ13.6分間(実施例9)、40.7分間(実施例10)、及び81.8分間(実施例11)反応

させた。

【0061】反応生成物は中和滴定法によりコリン水溶液に換算して5.0重量%となるように純水で調整した。なお、水酸化第四アンモニウム及びエチレングリコール(EG)の定性及び定量は、GPCモードによる液

体クロマトグラフィーにより分析した。結果を表4に示す。

【0062】

【表4】

実施例 No.	EO/コリン 反応モル比	生成物濃度 (wt%)				DECH/EG
		コリン	DECH	TECH	EG	
9	0.5	2.91	2.85	0	0.45	6.28
10	1.5	1.30	4.34	0.89	1.14	3.80
11	3.0	1.15	4.26	1.24	1.57	2.72

(注) EO:エチレンオキサイド
EG:エチレングリコール

【0063】

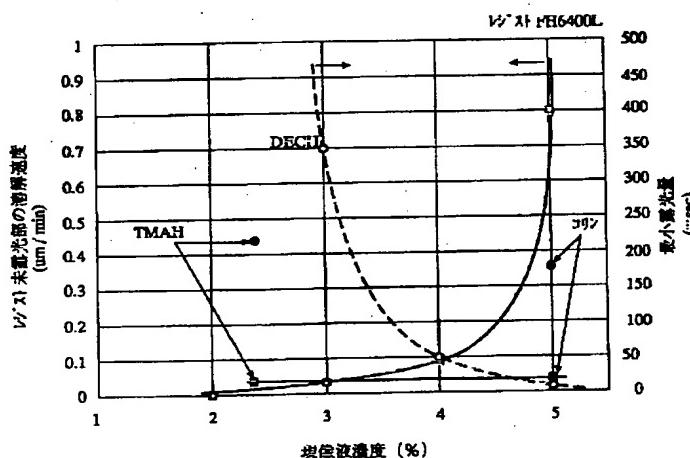
【発明の効果】本発明によれば、従来のコリンと比較して、より優れた保存安定性と表面浸透性とを有し、今後の微細リソグラフィー製造ラインに適応した遊離アミンの分解発生が極めて少ない水酸化第四アンモニウム塩基型の新しい半導体表面処理剤とその製造方法を提供する

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、実施例1及び2で得られたDECH水溶液及びTECH水溶液のレジスト溶解性に対する濃度依存性を示すグラフ図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6
H O 1 L 21/027
21/304
21/306
// C 07 C 213/04
217/08

識別記号

622
647

F I
H O 1 L 21/304

C 07 C 213/04
217/08

H O 1 L 21/30

21/306

622C

647Z

569E

572B

(72)発明者 太田 好郎

神奈川県川崎市川崎区塩浜3-22-9、多
摩化学工業株式会社川崎研究所内

(72)発明者 清水 駿平

神奈川県川崎市川崎区駅前本町12番1 川
崎駅前タワー・リバーブ17階、多摩化学工
業株式会社内